

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09306544 A**(43) Date of publication of application: **28.11.97**

(51) Int. Cl.

H01M 10/40
C08L101/00
H01M 6/18
// C08G 77/04

(21) Application number: **08124811**(22) Date of filing: **20.05.96**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP TOSHIBA
SILICONE CO LTD**

(72) Inventor: **INADA MINORU**
YAGI NORIAKI
SAITO NOBUHIRO
SANTO SHIGEO

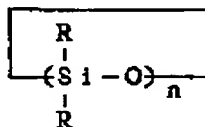
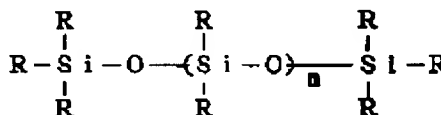
(54) **MANUFACTURE OF SOLID POLYMER
 ELECTROLYTE BATTERY, SOLID POLYMER
 ELECTROLYTE BATTERY, AND NONAQUEOUS
 SOLUTION ELECTROLYTE FOR BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the extraction efficiency of a plasticizer and provide a battery with no adverse effect caused by the remaining extracting agent by using the specified silicone compound as an extracting agent of the plasticizer in the manufacture of a solid polymer electrolyte battery using a nonaqueous solution electrolyte by jointly using the plasticizer.

SOLUTION: A solid polymer electrolyte battery is manufactured in such a process that a polymer composition containing a plasticizer and a polymer compound is formed in layer, the plasticizer is extracted with at least one low molecular weight organic silicone compound selected from a chain organic silicone compound represented by formula I (R is the same or different, non- substituted or substituted monovalent organic group, m is an integer of 0-7.) and a cyclic organic silicone compound represented by formula II (R is the same meaning as R in formula I, n is an integer of 3-10.). A nonaqueous solution electrolyte is impregnated in the polymer compound layer from which the plasticizer is extracted to form a solid polymer electrolyte layer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306544

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	B Z
C 0 8 L 101/00	LSY		C 0 8 L 101/00	LSY
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	E
// C 0 8 G 77/04	NUA		C 0 8 G 77/04	NUA
審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 12 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-124811

(22) 出願日 平成8年(1996)5月20日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71) 出願人 000221111

東芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72) 発明者 稲田 実

東京都港区芝浦1丁目1番1号 株式会社

東芝本社事務所内

(72) 発明者 八木 典章

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

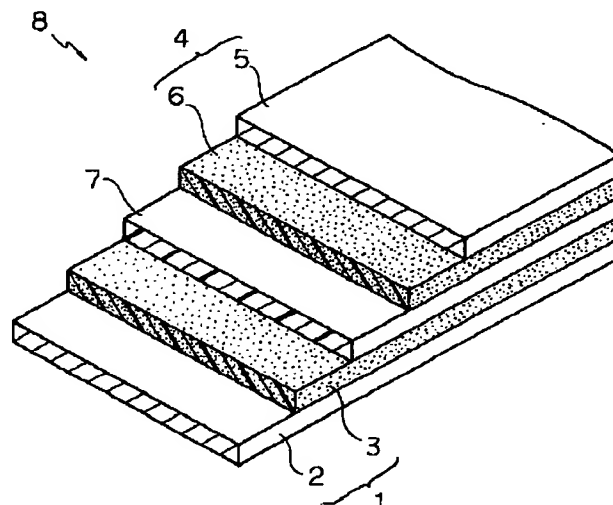
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型電池の製造方法、固体高分子電解質型電池および電池用非水溶液系電解液

(57) 【要約】

【課題】 非水溶液系電解液を用いた固体高分子電解質型電池を可塑剤を併用して製造するにあたり、可塑剤の抽出効率、非水溶液系電解液の含浸量等を高め、また抽出溶媒が残存しても電池系に悪影響を及ぼさないようにする。

【解決手段】 可塑剤と高分子化合物とを含有する高分子組成物を層状に成形した後、可塑剤を低分子量有機シリコン化合物を用いて溶解抽出する工程と、可塑剤が溶解抽出された高分子化合物層に非水溶液系電解液を含浸して、固体高分子電解質層を形成する工程とを適用して、水溶液系電解液を保持した高分子化合物層を有する固体高分子電解質層7を介して、正極1と負極4とが対向配置された固体高分子電解質型電池を製造する。

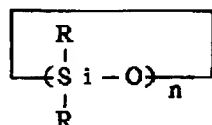


1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶液系電解液を保持した高分子化合物層を有する固体高分子電解質層を介して、正極と負極とが対向配置された固体高分子電解質型電池の製造方法において、
可塑剤と前記高分子化合物とを含有する高分子組成物を層状に成形した後、前記可塑剤を

【化 1】



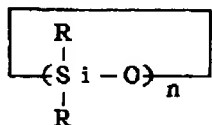
(式中、R は同一または相異なる非置換または置換の 1 価の有機基を、n は 3~10 の整数を示す)

で表される環状有機シリコン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の低分子量有機シリコン化合物を用いて溶解抽出する工程と、

前記可塑剤が溶解抽出された前記高分子化合物層に、前記非水溶液系電解液を含浸して、前記固体高分子電解質層を形成する工程とを有することを特徴とする固体高分子電解質型電池の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の固体高分子電解質型電池の製造方法において、前記正極および負極から選ばれる少なくとも 1 つの電極の活物質層を、前記非水溶液系電解液を保持する高分子化合物、活物質および可塑剤を含有する高分子組成物を層状に成形した後、前記可塑剤を前記低分子量有機シリコン化合物を用いて溶解抽出し、この可塑剤が溶解抽出された前記活物質を含む高分子化合物層に前記非水溶液系電解液を含浸して形成することを特徴とする固体高分子電解質型電池の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の固体高分子電解質型電池の製造方法において、前記非水溶液系電解液として、前記低分子量有機シリコン化合物を含む非水溶液系電解液組成物を用いることを特徴とする固体高分子電解質型 ※



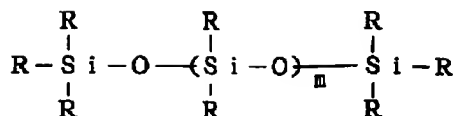
(式中、R は同一または相異なる非置換または置換の 1 価の有機基を、n は 3~10 の整数を示す)

で表される環状有機シリコン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の低分子量有機シリコン化合物を、イオン伝導性向上剤として含有する非水溶液系電解液組成物からなることを特徴とする固体高分子電解質型電池。

【請求項 6】 請求項 5 記載の固体高分子電解質型電池において、

前記非水溶液系電解液組成物は、電解質、前記低分子量有機シリコン化合物、および溶媒と係数 (SP 値) が 4 ★50

2



(式中、R は同一または相異なる非置換または置換の 1 価の有機基を、m は 0~7 の整数を示す)

* で表される鎖状有機シリコン化合物、および

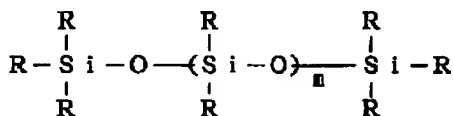
* 【化 2】

※ 電池の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載の固体高分子電解質型電池の製造方法において、前記高分子化合物として、フッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を用いることを特徴とする固体高分子電解質型電池の製造方法。

【請求項 5】 非水溶液系電解液を保持した高分子化合物層を有する固体高分子電解質層と、前記固体高分子電解質層を介して対向配置された正極および負極とを具備する固体高分子電解質型電池において、前記非水溶液系電解液は、

【化 3】



(式中、R は同一または相異なる非置換または置換の 1 価の有機基を、m は 0~7 の整数を示す)

で表される鎖状有機シリコン化合物、および

【化 4】

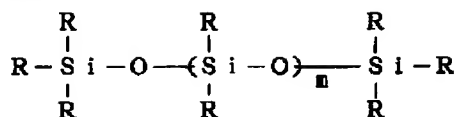
★ ~13 の炭化水素系溶媒を少なくとも含有することを特徴とする固体高分子電解質型電池。

【請求項 7】 請求項 5 記載の固体高分子電解質型電池において、

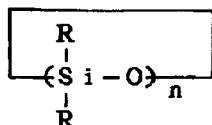
前記高分子化合物層は、フッ化ビニリデンまたはフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなることを特徴とする固体高分子電解質型電池。

【請求項 8】

【化5】



(式中、Rは同一または相異なる非置換または置換の1価の有機基を、 m は0～7の整数を示す)



(式中、Rは同一または相異なる非置換または置換の1価の有機基を、 n は3~10の整数を示す)

で表される環状有機シリコン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の低分子量有機シリコン化合物を、イオン伝導性向上剤として含有する非水溶液系電解液組成物からなることを特徴とする電池用非水溶液系電解液。

【請求項 9】 請求項 8 記載の電池用非水溶液系電解液において、

前記非水溶液系電解液組成物は、電解質、前記低分子量有機シリコン化合物、および溶媒と係数（SP値）が4～13の炭化水素系溶媒を少なくとも含有することを特徴とする電池用非水溶液系電解液。

【請求項 10】 請求項 8 記載の電池用非水溶液系電解液において、

前記非水溶液系電解液組成物は、前記低分子量有機シリコン化合物を 3~95重量% の範囲で含有することを特徴とする電池用非水溶液系電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水溶液系電解液を用いた固体高分子電解質型電池の製造方法、固体高分子電解質型電池、および非水溶液系電池に用いられる電池用非水溶液系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】水分と激しく反応するために水を嫌うリチウム電池の電解液には、非水溶液系電解液を使用することが実用上の見地から不可欠であり、このようなリチウム二次電池が非水溶液系電池としてよく知られている。このようなリチウム二次電池は、電池エネルギー密度が大きいことから、小型軽量性を重視するコードレス機器の電源等として多用化されつつある。また、この電池機能を0.5mm程度の超薄型の単セルとして具備するリチウムイオン固体高分子電解質型二次電池(LPB)、すなわち非水溶液系電解液の保持機能を有する有機高分子化合物を固体電解質層として用いた電池の開発も活発に行われており、実用化レベルに達しつつある。これら二次電池の実用化には、正極並びに負極の活物質の選択や電池構成法等、多くの要素技術の改良が寄与している。

* * で表される鎖状有機シリコン化合物、および

【化6】

※が、電解液の選択には一層の技術向上が望まれている。

【0003】ここで、水溶液系電池の電解液には、例えば水酸化カリウムの強アルカリ水溶液が用いられる。こ
こでの電池反応に対する電解液の作用効果は、水の低粘
度でかつ比誘電率が大きいという液体特性、並びに水溶
液としての水酸化カリウムによる約 $10^2 \Omega/\text{cm}$ 以上の良
好なイオン電導性によって、電池に必要な実用的な電池
容量の発揮および大きな負荷への対応を実現している。
これに対して非水溶液系電池では、電池の使用電位差で
安定で、かつ粘度の低い液体（溶媒）が少ないために、
水溶液系電解液に比べると大きなイオン電導性を維持す
ることに苦慮しているのが現状である。特に、LPBタ
イプにおいては、使用する固体高分子電解質層中のイオ
ン電解質含有量を50重量%以上程度にしないと、十分に
実用性のある電池が得られないことが理論的にも実験的
にも確認されている。

【0004】固体高分子電解質層中の電解質の含有量を高めるために、従来からいくつかの方法が試みられている。その技術の1つとして、アルキレンオキサイド等のヘテロ原子団を分子構造中に含む高分子化合物を固体高分子電解質層として用いる方法が挙げられる(特公平6-52671号公報参照)。このような固体高分子電解質層は、電解質を50重量%以上含浸させることが可能であることが知られている。しかし、固体高分子電解質層を構成する高分子構造の中で、電解質を含浸したヘテロ原子団が海相となり、ヘテロ原子団を除く高分子主鎖が島相を形成しているため、電解質を高含浸するほど島相の流動性が増すことになる。すなわち、電解質を高含浸するほど形状が不安定となることから、実用的な電池として長期使用に供するためには、電解質の含浸量を期待するほど多くすることができないのが現状である。

【0005】他の方法としては例えば米国特許第 5,456,000号に記載されているように、結晶相と非晶質相とが混在した高分子化合物を固体高分子電解質層として用いて、この非晶質相に電解質を含浸する技術がある。この技術は前述のヘテロ原子団を有する固体高分子電解質

層で見られるような形状保持の不安定性は実用上回避できるが、電解質の含浸率は高々30~40重量%程度であるため、イオン伝導率は 10^{-6} ~ $10^{-4}\Omega/\text{cm}$ 程度しか得られず、実用電池としては低く過ぎる。

【0006】このために、上記した米国特許第5,456,000号には、高分子電解質となるフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、(VdF-HFP)共重合体と記す）のような高分子材料に、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート、tris-ブトキシエチルホスフェートのような可塑剤を配合して、この可塑剤を配合した原料を用いて製膜し、この膜中から可塑剤をエタノールのような低級アルコール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ヘキサンのような低沸点溶剤で抽出除去してから、電解質を含む非水溶液系電解液を含浸する技術が記載されている。このような方法を適用することによって、非水溶液系電解液の含浸率を60~70重量%とすることができ、イオン伝導率が 10^{-2} ~ $10^{-3}\Omega/\text{cm}$ に向上することが示されている。

【0007】上記した方法を採用する場合、可塑剤は電池の使用電位で酸化還元反応を起こすため、電池系では完全に除去しておく必要がある。しかし、上述したような従来の抽出溶媒は、可塑剤の溶解性や高分子化合物内部への拡散浸透性が不十分で、可塑剤の完全抽出に長時間要するというような問題や、また抽出溶媒が固体高分子電解質層に残存した場合に、電池使用状態で酸化還元を受けて電池系に悪影響を及ぼすというような問題を有していた。さらに、上述した従来の抽出溶媒は、いずれも可塑剤を溶解抽出すると同時に固体高分子電解質層となる高分子化合物を収縮させ、非水溶液系電解液の含浸量を低下させてしまうという欠点を有していた。また、可塑剤の溶解抽出工程の作業環境等を考慮した場合、抽出溶媒は人体に対して安全であり、さらに最近注目されているように地球環境を阻害しない等の特性を有することが望まれる。

【0008】一方、非水溶液系電解液自体についても、充放電効率のより一層の向上等を目的とした改良が望まれている。すなわち、非水溶液系電解液は有機溶媒とそれに溶解されてその中でイオン移動を行うイオン性化合物（電解質）とから構成される。これらのうち、有機溶媒には高誘電率であることに加えて、電池の内部インピーダンスを高めないように、電池の作動温度においてイオン伝導を容易にする低粘性であることが求められる。従来の非水溶液系電解液の溶媒には、エチレンカーボネート等の高誘電率物質が使われているが、常温では固体であったり、また粘度の高い液体が多いために、実際の電解液は低粘度の溶媒と混合し、見掛けの電解液粘度を低くして金属イオンの移動度を損わないようにしている。また、低粘度の溶媒には、電極活物質層にリチウムイオン等の金属イオンをインターカレートあるいはデインターカレートしやすくするために、活物質の表面活性

を向上させ得る液体であることが望まれる。

【0009】上述したような特性が要求される低粘度の溶媒としては、従来ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート等が使用されているが、電池特性の向上を図る上で、非水溶液系電解液のより一層の低粘性化や電極活物質の表面活性を高めることが可能な溶媒が求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の可塑剤を併用した非水溶液系電池の固体高分子電解質層の製造工程においては、以下に示すような特性を有する可塑剤の抽出溶媒が求められている。すなわち、可塑剤との溶解性が大きく、かつ表面張力が小さくて固体高分子電解質層を構成する高分子化合物の内部まで速やかに拡散浸透する、可塑剤の抽出時に高分子化合物を収縮させることがない、抽出温度での蒸気圧が大きく速やかに揮散し、さらに万一高分子化合物層内に残存しても電池系に悪影響を及ぼさない、人体に安全であると共に地球環境を阻害しない、等の特性を有する可塑剤の抽出溶媒が望まれている。

【0011】また、非水溶液系電解液自体については、充放電効率の向上等を目的とした改良が望まれており、具体的には非水溶液系電解液をより一層低粘性化することができると共に、電極活物質の表面活性を高めることが可能な溶媒が求められている。

【0012】本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、非水溶液系電解液を用いた固体高分子電解質型電池を可塑剤を併用して製造するにあたり、可塑剤の抽出効率等や非水溶液系電解液の含浸量を高めると共に、万一抽出溶媒が固体高分子電解質層内に残存しても電池系に悪影響を及ぼすことがない固体高分子電解質型電池の製造方法および固体高分子電解質型電池を提供することを目的としており、さらにはより一層低粘性化や電極活物質の表面活性の向上を図った電池用非水溶液系電解液を提供することを目的としている。

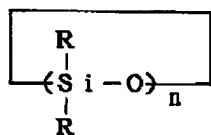
【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、種々の溶媒について検討を進めた結果、下記の(1)式で表される低分子量鎖状有機シリコン化合物、および(2)式で表される低分子量環状有機シリコン化合物は、(a)電池形成に用いる可塑剤の良溶液であり、ほとんどの可塑剤を容易に溶解して抽出除去する、(b)表面張力が 15dyn/cm 前後と従来の抽出溶液と比べても小さく、電池構成組成物の微細部分に迅速に浸透しやすい、(c)可塑剤の抽出時に高分子化合物を収縮させることがない、(d)抽出温度での蒸気圧が大きく速やかに揮散する、(e)人体に極めて安全であると共に地球環境を損うことがない等、固体高分子電解質層を可塑剤を併用して製造する際の可塑剤の抽出溶媒に求められる各種特性を有しており、それに加えて、(f)本質的に低粘度である

7

と共に、電池使用状態の温度範囲における粘度変化が小さく、金属イオンの移動性を安定して高めることができる、(g)電池使用条件下で化学的な変化が少なく、電池系に悪影響を及ぼさないと共に耐劣化性に富む等、非水溶液系電解液の低粘度溶媒に求められる各種特性を有していることを見出した。

【0014】本発明は上記したような知見に基づいて成されたもので、本発明の固体高分子電解質型電池の製造方法は、請求項1に記載したように、非水溶液系電解液を保持した高分子化合物層を有する固体高分子電解質層を介して、正極と負極とが対向配置された固体高分子電解質型電池の製造方法において、可塑剤と前記高分子化合



(式中、Rは同一または相異なる非置換または置換の1価の有機基を、nは3~10の整数を示す)

で表される環状有機シリコン化合物から選ばれる少なくとも1種の低分子量有機シリコン化合物を用いて溶解抽出する工程と、前記可塑剤が溶解抽出された前記高分子化合物層に、前記非水溶液系電解液を含浸して、前記固体高分子電解質層を形成する工程とを有することを特徴としている。

【0015】また、本発明の固体高分子電解質型電池は、非水溶液系電解液を保持した高分子化合物層を有する固体高分子電解質層と、前記固体高分子電解質層を介して対向配置された正極および負極とを具備する固体高分子電解質型電池において、前記非水溶液系電解液は、上記(1)式で表される鎖状有機シリコン化合物、および上記(2)式で表される環状有機シリコン化合物から選ばれる少なくとも1種の低分子量有機シリコン化合物を、イオン伝導性向上剤として含有する非水溶液系電解液組成物からなることを特徴としている。

【0016】さらに、本発明の電池用非水溶液系電解液は、上記(1)式で表される鎖状有機シリコン化合物、および上記(2)式で表される環状有機シリコン化合物から選ばれる少なくとも1種の低分子量有機シリコン化合物を、イオン伝導性向上剤として含有する非水溶液系電解液組成物からなることを特徴としている。

【0017】

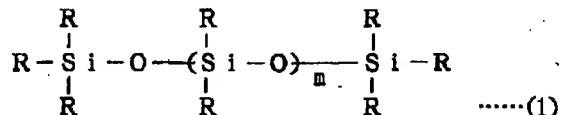
【発明の実施の形態】以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0018】本発明の固体高分子電解質型電池の製造方法を非水溶液系のリチウム二次電池の製造方法に適用した一実施形態について説明する。製造方法について詳述する前に、まず非水溶液系リチウムの二次電池の構成について、図1を参照して説明する。なお、このリチウム二次電池は本発明の固体高分子電解質型電池の一実施形

8

* 物とを含有する高分子組成物を層状に成形した後、前記可塑剤を

【化7】



(式中、Rは同一または相異なる非置換または

置換の1価の有機基を、nは0~7の整数を示す)

で表される鎖状有機シリコン化合物、および

【化8】

※態であり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0019】図1は、この実施形態の固体高分子電解質型のリチウム二次電池の要部、すなわち電池セル部分を示しており、1は集電体2上に正極層3を積層形成して構成した正極である。また、4は集電体5上に負極層6を積層形成して構成した負極であり、この負極4の負極層6が正極1の正極層3と対向するように配置されている。これら正極1と負極4との間には、固体高分子電解質層7が正極層3および負極層6間に位置するように介在されている。これらによって電池セル8が構成されており、この電池セル8の巻回体や積層体等を電池容器に収容することによって、固体高分子電解質型のリチウム二次電池が構成される。

【0020】上記した正極1は、活物質、非水溶液系電解液およびこの電解液を保持する高分子化合物から構成される活性層としての正極層3を集電体2で担持した構造を有している。ここで、活物質としては種々の酸化物、例えば LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム含有ニッケル酸化物、 LiCoO_2 等のリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウム等や、例えば二硫化チタンや二硫化モリブデン等のカルゲコン化合物等を挙げることができる。なかでも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物およびリチウム含有ニッケル酸化物は、電界による劣化が少ない上に、電池として利用できる電荷の効率がよいことから好ましく用いられる。

【0021】上述した非水溶液系電解液は、有機溶媒等の非水系溶媒に電解質を溶解させることにより調整される。非水系溶媒としては、エチレンカーボネート(E)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカー

ボネート (BC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等の一般的に電池用電解液として使用される有機溶媒に加えて、前述した (1) 式または (2) 式で表される低分子量有機シリコン化合物を挙げることができる。

【0022】通常、非水系溶媒は高誘電率を有する溶媒と低粘度の溶媒とを組合せた混合溶媒として使用され、低分子量有機シリコン化合物は低粘性溶媒の一種等として用いることができる。なお、この低粘性溶媒の一種等として用いられる低分子量有機シリコン化合物、およびこれを用いた非水溶液系電解液組成物については後に詳述する。

【0023】また、上記した電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウ四フッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホメチルホニリミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$] 等のリチウム塩が挙げられる。これら電解質の非水系溶媒に対する溶解量は 0.2~2mol/L 程度とすることが好ましい。

【0024】上述したような非水溶液系電解液を保持する高分子化合物としては、フッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (VdF-HFP) 共重合体等のフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキシドのようなアルキレンオキシド系高分子化合物等を挙げることができる。この場合、ポリビニリデンフロライドやポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素系高分子化合物を活物質のバインダとして単独で用いたり、また (VdF-HFP) 共重合体と混合して用いることを妨げるものではない。

【0025】上記した高分子化合物のうち、活性層としての正極層 3 を後述する固体高分子電解質層 7 と同様な方法で作製する場合には、フッ化ビニリデンや (VdF-HFP) 共重合体を用いることが好ましい。なお、正極層 3 に導電性を与えるために、例えば人造黒鉛、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニッケル粉末等を併用することができる。

【0026】また、正極 1 の集電体 2 としては、例えばアルミニウムやニッケルの箔、メッシュ、エキスパンドメタル、パンチドメタル等が使用される。

【0027】負極 4 は、活物質、非水溶液系電解液およびこの電解液を保持する高分子化合物等から構成された活物質層としての負極層 6 を、集電体 5 で担持した構造を有しており、負極層 6 が正極 1 の正極層 3 と対向するように、固体高分子電解質層 7 を介して配置されてい

る。負極 4 の基本構造および使用材料の一部は、上述した正極 1 と類似しているが、正極 1 と異なる材料はリチウムイオンをインターカレートする活物質および集電体 5 の材質である。

【0028】すなわち、負極層 6 の構成要素の一つである活物質には、リチウムイオンを吸蔵・放出する、すなわちインターカレートおよびデインターカレートすることが可能な、例えば炭素質材料が用いられる。この炭素質材料としては、例えばフェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等の有機高分子化合物を焼成して得られるもの、コークスやピッチを焼成して得られるもの、人造グラファイトや天然グラファイト等に代表される炭素質材料等を挙げることができる。なかでも、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気中にて、常圧または減圧下で 773~3273K の温度で上記有機高分子化合物を焼成して得られるメゾカーボンは、リチウムイオンのインターカレート特性に優れていることが知られている。もちろん導電性の向上を図るために、ケッチェンブラックやカーボンブラック等を併用してもよい。

【0029】また、負極 4 の集電体 5 としては、正極 1 でのアルミニウム等に代えて銅等を用いて、正極集電体 2 の外観形状と同様な形状のものを使用する。なお、負極層 6 の構成要素の一つである高分子化合物には、正極層 3 と同様なものが使用される。また、非水溶液系電解液については上述した通りである。

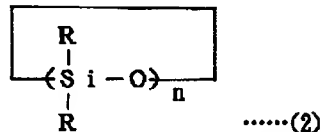
【0030】上述した正極 1 と負極 4 との間に配置される固体高分子電解質層 7 は、上述したような非水溶液系電解液およびこの電解液を保持する高分子化合物から構成される。すなわち、非水溶液系電解液の保持機能を有する高分子化合物層に、非水溶液系電解液を含浸して保持させることによって、固体高分子電解質層 7 が構成される。本発明においては、後に詳述するように、高分子化合物層を形成する際に可塑剤を併用し、この可塑剤を前述した (1) 式または (2) 式で表される低分子量有機シリコン化合物で抽出除去することによって、高分子化合物層に非水溶液系電解液を高含浸させるものである。

【0031】固体高分子電解質層 7 の主体となる高分子化合物としては、フッ化ビニリデンや (VdF-HFP) 共重合体等のフッ素系高分子化合物が用いられ、特に上述した非水溶液系電解液の保持機能に優れる (VdF-HFP) 共重合体が好ましく用いられる。この (VdF-HFP) 共重合体において、フッ化ビニリデンは特に共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、ヘキサフルオロプロピレンは共重合体に非晶質の状態を取り込まれ、非水溶液系電解液の保持とリチウムイオンの透過部として機能する。このような高分子化合物からなる固体高分子電解質層 7 の基材層に含浸する非水溶液系電解液については前述した通りである。

【0032】次に、上述した固体高分子電解質型リチウム二次電池の製造方法について説明する。

【0033】まず、本発明の特徴の一つである固体高分子電解質層7の作製方法について述べる。すなわち、上述したフッ化ビニリデンや(VdF-HFP)共重合体等のフッ素系高分子化合物に可塑剤(可塑性溶媒)を配合して、高分子化合物層の形成材料となる高分子組成物を調製する。

【0034】ここで、上記した可塑剤としては、ジブチルフタレート(DBP)、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、プロピレンカーボネート(PC)、tris-ブトキシエチルホスフェート等が用いられる。また、これら可塑剤の配合量は、上記高分子組成物において20~70重量%の範囲とすることが好ましい。可塑剤の配合量が20重量%未満であると、非水溶液系電解液の保持量が不足して十分なイオン伝導性が得られないおそれがあり、一方可塑剤の配合量が70重量%を超えると、固体高分子電解質層7の基材層となる高分子化合物層の形状保持能や強度等が低下する。特に、本発明においては後述するように、可塑剤の溶解抽出効率が高い低分子量有機シリコン化合物を用いることから、可塑剤の配合量を50~70重量%の範囲と多量にしても、可塑剤残渣の発生を有効に防止することができる。すなわち、高分子化合物層に非水溶液系電解液を高 *



(式中、Rは同一または相異なる非置換または置換の1価の有機基を、nは3~10の整数を示す)

で表される環状有機シリコン化合物から選ばれる少なくとも1種の液状の低分子量有機シリコン化合物を用いる。

【0037】上記(1)式および(2)式におけるR基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、β-フェニルエチル基、γ-フェニルプロピル基等のアラルキル基等の非置換の1価の有機基、およびこれらの基の炭素原子に結合した水素原子をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基、アルコキシ基等で置換した1価の有機基が例示される。中でも、安定性等の点からメチル基やフェニル基が好ましく用いられ、特に揮発性等の点からメチル基が望ましい。

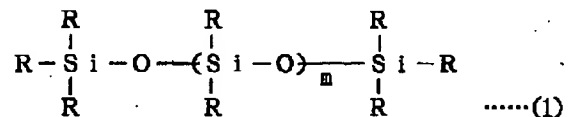
【0038】また、上述した(1)式におけるmは0~7の整数であり、(2)式におけるnは3~10の整数である。mおよびnが上記した範囲を超えると、粘度、揮発性、安定性等が低下する。特にmおよびnは低粘度および良好な安定性等が得る上で、mは0~5の範囲とすることが、またnは3~7の範囲とすることが望ましい。 ※50

*含浸させることができる。

【0035】上記したような高分子化合物と可塑剤とを含有する高分子組成物を有機溶媒に溶解させてペースト化し、この高分子組成物ペーストを層状に成形する。具体的には、高分子組成物ペーストを例えばナイフコーターで製膜した後、有機溶媒を揮散させて高分子組成物の層状成形体を作製する。この層状成形体は単独で形成してもよいし、また正極1や負極4との積層体として作製してもよい。

10 【0036】次に、上記した高分子組成物の層状成形体に含まれる可塑剤を溶解抽出する。この可塑剤の溶解抽出には、

【化9】



(式中、Rは同一または相異なる非置換または

置換の1価の有機基を、mは0~7の整数を示す)

20 で表される鎖状有機シリコン化合物、および

【化10】

※上記した低分子量有機シリコン化合物の具体例としては、ヘキサメチルジシロキサン(MM)、オクタメチルトリシロキサン(MDM)、デカメチルテトラシロキサン(MD2M)等の鎖状ポリメチルシロキサンや、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D5)等の環状ポリメチルシロキサン、さらにはこれらのメチル基の一部もしくは全てを他のアルキル基、フェニル基、アラルキル基、アルコキシ基、エステル基、アミノ基、エポキシ基、ハロゲン置換基等で変性した化合物等が挙げられる。

40 【0039】上述したような低分子量有機シリコン化合物による可塑剤の抽出は、可塑剤を含む高分子組成物の層状成形体を低分子量有機シリコン化合物(液体)に漬浸したり、あるいは低分子量有機シリコン化合物の蒸気浴に可塑剤を含む高分子組成物の層状成形体を晒す等の種々の方法により実施することができる。また、低分子量有機シリコン化合物に漬浸する際には、加温、揺動、超音波照射等を併用することもできる。

【0040】ここで、上述したような可塑剤の抽出溶媒には、種々の可塑剤を良好に溶解し得ること、高分子組成物の層状成形体の内部深くにまで速やかに浸透して効

率よく可塑剤を溶解し得ること、可塑剤の溶解抽出後には速やかに揮散して残存しないこと等が求められる。なお、可塑剤の溶解抽出後における速やかな揮散は、従来の可塑剤抽出溶媒は残存すると電池電圧で酸化還元を受け、電池特性に悪影響を及ぼすために求められていた特性である。

【0041】このような可塑剤抽出溶媒への要求特性に対して、上述した低分子量有機シリコン化合物の物性上の共通する特徴は、まず第1に上記したような可塑剤の良溶液であり、従ってほとんどの可塑剤を容易に溶解して、これを効率よく抽出除去することができる。

【0042】第2に、表面張力が15dyn/cm前後と従来の抽出溶媒と比べても小さく、高分子組成物の層状成形体の内部や微細部分等に迅速に浸透して、可塑剤を短時間で抽出除去することができる。特に、固体高分子電解質層7を正極1や負極4との積層体として処理、作製する際には、低分子量有機シリコン化合物の良好な浸透性がより一層効果を発揮する。

【0043】第3に、揮発性に優れることから、可塑剤の溶解抽出後には速やかに揮散し、可塑剤の抽出工程を効率よく実施することができる。ただし、後に詳述するように、上述した低分子量有機シリコン化合物は、固体高分子電解質層7中に残存しても電池特性に悪影響を及ぼすおそれがなく、また単に悪影響を及ぼさないだけでなく、非水溶液系電解液の低粘性化、すなわちイオン伝導度の向上に寄与するため、電池特性の向上を図ることができる。

【0044】さらに、上記したような特徴に加えて、上述した低分子量有機シリコン化合物は高分子組成物の層状成形体から可塑剤を溶解抽出する際に、固体高分子電解質層7の基材となる高分子化合物をほとんど収縮させることがない。これによって、より多くの非水溶液系電解液を含浸することが可能となる。これはイオン伝導度の改善に寄与する。また、上述した低分子量有機シリコン化合物は人体や環境等に対して極めて安全であるため、電池の製造作業環境並びに地球環境を損うことがない等という利点も有している。

【0045】上述したように、高分子組成物の層状成形体からの可塑剤の溶解抽出に、(1)式または(2)式で表される低分子量有機シリコン化合物を用いることによって、可塑剤を残存させることなく短時間で効率よく可塑剤を抽出除去することが可能となる。また、溶解抽出に用いた低分子量有機シリコン化合物は短時間で揮散し、たとえ低分子量有機シリコン化合物が残存したとしても、電池特性に悪影響を及ぼすことはない。さらには、高分子化合物をほとんど収縮させることがないため、より多くの非水溶液系電解液を含浸させることが可能となる。

【0046】低分子量有機シリコン化合物で可塑剤を溶解抽出した高分子化合物層が固体高分子電解質層7の

基材層となる。そして、この高分子化合物層に非水溶液系電解液を含浸させることによって、固体高分子電解質層7が得られる。高分子化合物層に対する非水溶液系電解液の含浸量は、前述したように20~70重量%の範囲、特に50~70重量%の範囲とすることが好ましい。

【0047】次に、正極1および負極4の作製方法について述べる。正極1の作製にあたっては、まず前述した活物質、非水溶液系電解液を保持する高分子化合物、および必要に応じて導電性材料を、上記高分子化合物が可溶な有機溶媒に混合してペーストを調整する。次いで、このペーストを製膜することにより電解液未含浸の正極層3を得る。これを集電体1に積層し、これに非水溶液系電解液を含浸させることによって正極1が得られる。あるいは、上記ペーストを集電体2に塗布し、これに非水溶液系電解液を含浸させることができる。非水溶液系電解液の含浸は、固体高分子電解質層7との積層体を作製した後に実施してもよい。なお、負極4も基本的には正極1と同様にして作製される。

【0048】ここで、活物質層である正極層3および負極層6は、前述した固体高分子電解質層7と同様に、可塑剤を配合した高分子組成物を用いると共に、可塑剤を上述した低分子量有機シリコン化合物により溶解抽出する工程を経て作製してもよい。すなわち、活物質、正極層3や負極層6の基材層となる高分子化合物、および可塑剤を含む高分子組成物を有機溶媒を用いてペースト化し、このペーストを製膜した後、この膜(層)状成形体から上述した低分子量有機シリコン化合物により可塑剤を溶解抽出し、その後非水溶液系電解液を含浸させることによって、正極層3や負極層6を形成してもよい。

【0049】上述したような製造方法を適用することによって、正極層3や負極層6に対する非水溶液系電解液の含浸量を高めることができるため、より一層電池特性の向上を図ることができる。さらに、上述した低分子量有機シリコン化合物は高分子組成物の層状成形体から可塑剤を溶解抽出する際に、この層状成形体に含まれる活物質の表面活性を向上させることから、活物質層にリチウムイオンをインターカレートあるいはデインターカレートしやすくなる。これによって、電池の内部インピーダンスを低減することが可能となることから、電池容量を十分に負荷に供給することが、すなわちいわゆる電池効率を向上させることができる。

【0050】上述した実施形態においては、本発明の製造方法を固体高分子電解質型のリチウム二次電池を製造する場合について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、イオン伝導タイプの固体高分子電解質型電池であれば種々の電池の製造に適用することができる。具体的には、(−) Li/LiAlCl₄-SOCl₂/SOCl₂(+)等で示される塩化チオニルリチウム電池、(−) Li/MnO₂(+)等で示されるリ

チウムボタン電池（小型電池）、導電性高分子を用いたポリマー電池等の製造に適用することが可能である。

【0051】ところで、上記（1）式または（2）式で表される低分子量有機シリコン化合物は前述した特徴に加えて、本質的に低粘度であると共に、電池使用状態の温度範囲における粘度変化が小さく、さらに安定性が高く電池電圧での化学的な変化が少ないというような特徴を有している。すなわち、低分子量有機シリコン化合物は、通常の非水溶液系電池の酸化還元電位の高領域である5V程度においても安定で、電池反応に悪影響を及ぼす変化は示さず、さらには電極活物質の表面に作用して好ましい表面改質を与える。

【0052】従って、上述した本発明の製造方法の実施形態で述べたように、可塑剤の溶解抽出に使用した低分子量有機シリコン化合物が残存しても、電池特性に悪影響を及ぼすことはなく、さらには積極的に低分子量有機シリコン化合物を非水溶液系電解液の成分として使用することができる。本発明の電池用非水溶液系電解液は、上記したように低分子量有機シリコン化合物を必然的にもしくは積極的に含有する非水溶液系電解液組成物からなるものである。

【0053】低分子量有機シリコン化合物は、その低粘度でかつ粘度変化が小さいという特性を利用してイオン伝導性向上剤として非水溶液系電解液に含有させることができる。これによって、リチウムイオン等の金属イオンの移動性を高めることができ、かつその良好なイオン伝導性を安定に保つことができることから、温度依存性の少ない電池を得ることが可能となる。

【0054】このイオン伝導性向上剤としての低分子量有機シリコン化合物は、単に非水溶液系電解液の粘度低下に寄与するだけでなく、上記したように電極活物質の表面活性を高める作用をさらに有することから、正極層3および負極層6における金属イオンのインターカレーションおよびデインターカレーションのしやすさの向上にも寄与する。これによって、電池の内部インピーダンスを低下させることができ、電池効率の改善を図ることが可能となる。

【0055】さらに、低分子量有機シリコン化合物は安定性に優れ、上述したように電池電圧での化学的な変化が少なく、耐劣化性に富むことから、低分子量有機シリコン化合物を成分として用いた非水溶液系電解液を使用することによって、長期間使用しても特性劣化の少ない高品質の電池を得ることができる。

【0056】ここで、通常、非水溶液系電解液における非水系溶媒は、前述したように高誘電率を有する溶媒と低粘度の溶媒とを組合せた混合溶媒として使用される。低分子量有機シリコン化合物は、上述したようにイオン伝導性向上剤として従来の非水溶液系電解液に配合して用いることができ、この場合には上記した低粘性溶媒の一部として使用されることになるが、さらには低粘性

溶媒の主体として用いることも可能である。この場合にも、低分子量有機シリコン化合物はイオン伝導性向上剤として機能することは言うまでもない。

【0057】上記したような低分子量有機シリコン化合物の使用形態のいずれにおいても、他の溶媒には低分子量有機シリコン化合物と相溶性に優れるものを使用することが好ましく、具体的には低分子量有機シリコン化合物は溶媒和係数（SP値）が5～6程度であるため、溶媒和係数（SP値）が4～13程度の炭化水素系有機溶媒を用いることが好ましい。これは溶媒和係数（SP値）の差があまり大きいと相溶性が低下するためであり、炭化水素系有機溶媒のより好ましい溶媒和係数（SP値）は5～10の範囲である。具体的には、高誘電率を有する溶媒としてはγ-ブチロラクトン（γ-BL）等が、また併用する低粘度溶媒としてはテトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。すなわち、低分子量有機シリコン化合物を配合した非水溶液系電解液としては、電解質、低分子量有機シリコン化合物、および溶媒和係数（SP値）が4～13程度（より好ましくは5～10程度）の炭化水素系有機溶媒とを含有する非水溶液系電解液組成物を用いることが好ましい。

【0058】非水溶液系電解液における低分子量有機シリコン化合物の配合量は3～95重量%の範囲とすることが好ましい。低分子量有機シリコン化合物の配合量が3重量%未満であると、当該低分子量有機シリコン化合物の低粘度特性が顕著に発揮され難く、一方95重量%を超えると配合溶剤組成系の誘電率が十分に維持され難いために電池用溶剤の品質にそぐわなくなる。特に、これら両者の特質を十分に発揮したバランスの良好な電池用溶剤とする上で、低分子量有機シリコン化合物の配合量は5～80重量%の範囲とすることが好ましい。

【0059】非水溶液系電解液の成分として用いる低分子量有機シリコン化合物は、（1）式で表される鎖状有機シリコン化合物、および（2）式で表される環状有機シリコン化合物のいずれであってもよいが、粘度がより低い鎖状有機シリコン化合物が好ましく用いられる。またこれらの混合物として使用する場合には、粘度がより低い鎖状有機シリコン化合物の環状有機シリコン化合物に対する配合比を95～10重量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは90～50重量%の範囲である。

【0060】上述したような低分子量有機シリコン化合物が必然的に含有された非水溶液系電解液、もしくは積極的に配合した非水溶液系電解液は、例えば前述した実施形態の固体高分子電解質型リチウム二次電池に好ましく用いられる。リチウム二次電池の具体的な構成は前述した通りであり、この低分子量有機シリコン化合物を含有する水溶液系電解液を用いたリチウム二次電池が本発明の固体高分子電解質型電池の実施形態となる。

【0061】また、上記低分子量有機シリコン化合物を含有する水溶液系電解液は、可塑剤の介入の有無にかかわらず、前述した種々の固体高分子電解質型電池に使用することができ、またさらに固体高分子電解質型電池に限らず、各種の非水溶液系電池の電解液として用いることが可能である。

【0062】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0063】実施例1～2、比較例1～4

まず本発明の固体高分子電解質型電池の製造方法の実施例について説明する。正極の活物質として LiCoO_2 で表されるリチウム含有コバルト酸化物（日本重化学工業（株）製）、導電性材料としてアセチレンブラック、非水溶液系電解液を保持しかつバインダとして機能する高分子化合物として（VdF-HFP）共重合体粉末（エルファトケム社製、Kynar 2801、VdF：HFPの共重合比は88：12）、および可塑剤としてジブチルフタレート（DBP）を用意し、これらを重量比で56：5：17：22となるように、溶剤としてのアセトン中で混合してペースト化した。このペーストを集電体としてのアルミニウムメッシュ上にナイフコートで塗布した後、上記溶剤を揮散させることによって、正極層となる厚さ約150 μm の可塑剤含有層状成形体を作製した。

【0064】一方負極の活物質としてメソフェーズピッチ系炭素繊維（（株）ペトカ製）、非水溶液系電解液を保持しかつバインダとして機能する高分子化合物として正極と同一の（VdF-HFP）共重合体粉末、および可塑剤として正極と同一のDBPを用意し、これらを重量比で58：17：25となるように、溶剤としてのアセトン中で混合してペースト化した。このペーストを集電体としての銅メッシュ上にナイフコートで塗布した後、上記溶剤を揮散させることによって、負極層となる厚さ約130 μm の可塑剤含有層状成形体を作製した。

【0065】次に、上記した正極および負極と同様に、非水溶液系電解液を保持する高分子化合物としての（VdF-HFP）共重合体と可塑剤としてのDBPとを、重量比で50：50となるように、溶剤としてのアセトン中で混合してペースト化した。このペーストをガラス板上にナイフコートで塗布し、上記溶剤を揮散させた後、ガラス板から剥離して、固体高分子電解質層の基材層となる厚さ約90 μm の可塑剤含有層状成形体を作製した。

【0066】このようにして得た正極となる集電体および層状成形体、固体高分子電解質層となる層状成形体、負極となる層状成形体および集電体を、この順序で積層した後、403Kの熱ロールで圧着して、図1に示した電池セル8の元となる積層構造体を作製した。

【0067】次に、まず実施例1としてDBPの抽出溶媒にヘキサメチルジシロキサン（MM）を用い、上記積層構造体を常温のMMに浸漬して、可塑剤であるDBP

を溶解抽出して除去した。DBPの除去程度を紫外線分光吸光度の275 μm 波長で追跡した結果、検出されなくなるまで時間は5～8分であった。

【0068】また、実施例2としてDBPの抽出溶媒にオクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）を用い、同様に作製した積層構造体を常温のD4に浸漬して、可塑剤であるDBPを溶解抽出して除去した。DBPの除去程度を実施例1と同様に追跡した結果、検出されなくなるまで時間は7～10分であった。

10 【0069】本発明との比較例として、DBPの抽出溶媒にジエチルエーテル（比較例1）、メタノール（比較例2）、ヘキサン（比較例3）をそれぞれ用い、同様に作製した積層構造体を常温の各有機溶媒に浸漬して、可塑剤であるDBPを溶解抽出して除去した。DBPの除去程度を実施例1と同様に追跡した結果、検出されなくなるまで時間はそれぞれ10～15分、17～25分、30～40分であった。

20 【0070】上記したDBPの除去結果から明らかなように、実施例1のMMおよび実施例2のD4は極めてDBPの抽出能力に優れていることが分かる。これは、MMやD4が比較例の抽出溶媒に比べて表面張力が小さいことに起因しており、そのためにMMやD4は電池の積層構造体の内部深くにまで速やかに浸透し、これによってDBPを短時間で除去することができる。

30 【0071】また、DBPの抽出が完了した後は、抽出溶媒は積層構造体から速やかに揮散して残存させないことが必要である（ただし、本発明によるMM等の低分子量有機シリコン化合物の場合には残存しても問題ない）ため、DBPの除去終了後に室温に当該電池積層構造体を放置して、内部に抽出溶媒が残存しなくなるまでの時間を測定した。その結果、実施例1は15～20分、実施例2は17～22分、各比較例はそれぞれ10～15分、50～70分、120分以上であった。

40 【0072】このようにしてDBPを完全に除去した各実施例および各比較例の電池積層構造体に、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを容積比で2：1で混合した混合溶媒に常温で1molのLiPF₆電解質を溶解して調製した水溶液系電解液をそれぞれ含浸した。この含浸速度は極めて速く、5分間でほぼ飽和含浸量に達するが、その後も少しは含浸するためにこの実施例では20分間浸漬して含浸させた。

50 【0073】このようにして得た面積4 cm^2 の各実施例および各比較例の電池セルについて、電解液の含浸率、イオン伝導度および内部インピーダンスを測定した。また、これら電解質を含浸させた各電池セルについて、1Cの充電電流で4.2Vまで充電した後、2.7Vまで1Cの電流で放電する充放電サイクルを繰り返し行い、1サイクル目の初期電池容量（mAh）、および10サイクル、50サイクル、100サイクル目の初期電池容量に対する各容量維持率を測定した。これらの測定結果を表1に示す。なお、

表 1 に示した比較例 4 は、上記実施例において DBP を用いない以外は同様にして電池セルを作製し、この電池セルについて同様な測定を行ったものである。

* 【0074】

【表 1】

*

	DBP 抽出溶媒	電解液 含浸率 (wt%)	イオン 伝導度 (S/cm)	内部 インピーダンス (mΩ)	初期 容量 (mAh)	容量維持率(%)		
						10回	50回	100回
実施例 1	ヘキサメチルジシロキサン	65	4.3×10^{-2}	57	13	97	92	90
実施例 2	オクタメチルシクロテトラシロキサン テトラシロキサン	68	4.5×10^{-2}	60	12	98	95	92
比較例 1	ジエチルエーテル	58	8.1×10^{-3}	139	9	96	93	89
比較例 2	メタノール	51	2.0×10^{-3}	205	5	91	87	81
比較例 3	ヘキサン	53	2.5×10^{-3}	188	7	92	85	77
比較例 4	(DBP 無し)	37	6.2×10^{-5}	>500	2	76	40	12

表 1 から明らかなように、ヘキサメチルジシロキサン (MM) やオクタメチルシクロテトラシロキサン (D 4) は高分子化合物を収縮させることがないことから、実施例 1 および実施例 2 では電解液の含浸率を大きくすることができ、よってイオン伝導度がよく、初期電池容量が大きく、充放電サイクル特性もよいことが分かる。また、電池の内部インピーダンスが低いのは、MM や D 4 による活物質表面の改質効果に基くもので、このために電池容量を十分に負荷に供給することができ、いわゆる電池効率に優れるものである。

【0075】これらに対して、比較例 1～3 による各抽出溶媒では、高分子化合物から DBP を抽出すると同時に当該高分子化合物を収縮させるために、その分イオン電解液の含浸量が減少して電池の初期電池容量が低く、充放電サイクル特性も悪い。また、電池の内部インピーダンスも実施例に比べて高いことが分かる。

【0076】なお、上記実施例 1 の MM に代えてオクタメチルトリシロキサン (MDM) やデカメチルテトラシロキサン (MD 2M) を用いた場合についても同様な結果が得られ、また上記実施例 2 の D 4 に代えてデカメチルシクロペンタシロキサン (D 5) を用いた場合についても同様な結果が得られた。

【0077】実施例 3～4、比較例 5

次に、本発明の固体高分子電解質型電池の実施例について説明する。

【0078】低分子量有機シリコン化合物としてヘキサメチルジシロキサン (MM) を用いて、これとメチルエチルカーボネート (MEC) とγ-ブチロラクトンとの混合重量比が 1:1 の混合溶剤 (溶媒和係数 (SP 値) = 9.5) とを、MM の配合比が上記混合溶剤に対して 30 重

※量% となるように混合し、この混合溶媒に常温で 1mol の LiPF₆ 電解質を溶解して非水溶液系電解液 (実施例 3) を調製した。

【0079】また、低分子量有機シリコン化合物としてオクタメチルシクロテトラシロキサン (D 4) を用いて、これとジメチルカーボネートとスルホランとの重量比が 2:1 の液 (溶媒和係数 (SP 値) = 10.2) とを、D 4 の配合比が 45 重量% となるように混合し、この混合溶媒に常温で 2mol の LiBF₄ 電解質を溶解して非水溶液系電解液 (実施例 4) を調製した。

【0080】さらに比較例 5 として、メチルエチルカーボネート (MEC) とγ-ブチロラクトンとを重量比で 1:1 となるように混合し、この混合溶媒に常温で 1mol の LiPF₆ 電解質を溶解して非水溶液系電解液を調製した。

【0081】上述した各実施例 3、4 および比較例 5 による各非水溶液系電解液を、上記実施例 1、2 および比較例 1 と同様にして作製した電池積層構造体にそれぞれ含浸 (含浸時間 = 20 分) した。

【0082】このようにして得た面積 4cm² の各実施例および各比較例の電池セルについて、電解液の含浸率、イオン伝導度および内部インピーダンスを測定した。また、これら電解質を含浸させた各電池セルについて、1C の充電電流で 4.2V まで充電した後、2.7V まで 1C の電流で放電する充放電サイクルを繰り返し行い、1 サイクル目の初期電池容量 (mAh)、および 10 サイクル、50 サイクル、100 サイクル目の初期電池容量に対する各容量維持率を測定した。これらの測定結果を表 2 に示す。

【表 2】

※

	電解液 含浸率 (wt%)	イオン 伝導度 (S/cm)	内部 インピーダンス (Ω)	初期 容量 (mAh)	容量維持率(%)		
					10回	50回	100回
実施例3	70	1.5×10^{-2}	61	12	97	95	90
実施例4	67	9.6×10^{-1}	45	14	99	96	92
比較例5	63	5.0×10^{-3}	165	9	97	94	82

表2から明らかなように、ヘキサメチルジシロキサン(MM)やオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)を配合した非水溶液系電解液を用いた電池は、イオン伝導度、内部インピーダンス、初期電池容量、充放電サイクル特性がいずれも優れていることが分かる。特に、実施例3および実施例4ではイオン伝導率が飛躍的に向上したために、2~3Cの充放電を行っても電解質イオンの極間移動の追従性がよく、これにより急速充電並びに放電容量の大きな負荷への対応に幅の広がりが見られた。

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の固体高分子電解質型電池の製造方法によれば、可塑剤の抽出効率等や非水溶液系電解液の含浸量を高めることができると共に、抽出溶媒が固体高分子電解質層内に残存しても電池系に悪影響を及ぼすことがない。これらによって、イ

* オン伝導性、内部インピーダンス、充放電サイクル特性等に優れた固体高分子電解質型電池を安定して得ることが可能となる。また、本発明の電池用非水溶液系電解液によれば、一層低粘性化や電極活物質の表面活性の向上等を図ることが可能となる。

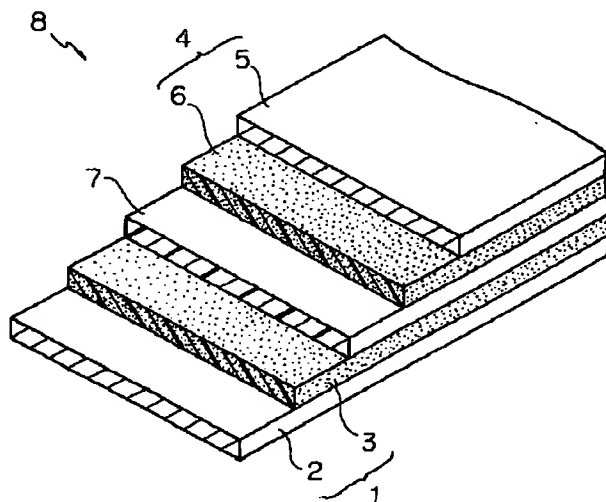
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態による固体高分子電解質型リチウム二次電池の要部構成を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 ……正極
- 2、5 ……集電体
- 3 ……正極層
- 4 ……負極
- 6 ……負極層
- 7 ……固体高分子電解質層
- 8 ……電池セル

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 齋藤 信宏
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリ
コン株式会社内

※ (72)発明者 山藤 茂夫
東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリ
コン株式会社内